Ueber die

Einwirkung von Zink und Bromäthyl

auf

Bibrombernsteinsäureäthylester,

sowie die

Einwirkung von Ammoniak

auf

Bibrombernsteinsäure

und deren Aethylester.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

KARL TENNER

AUS DARMSTADT.

FREIBURG i. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1882.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550801_0200

Seinem lieben Onkel

aus

Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Durch Behandeln von Alpha-Brombuttersäureester mit molecularem Silber hat Hell[1]) einen Diäthylbernsteinsäureester oder Korksäureester erhalten. Es geht hier die Einwirkung des Silbers auf den Alphabrombuttersäureester nach folgender Gleichung vor sich:

$$2\ \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CHBr \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + 2\,Ag = 2\,AgBr + \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CHC_2H_5 \\ | \\ CHC_2H_5 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

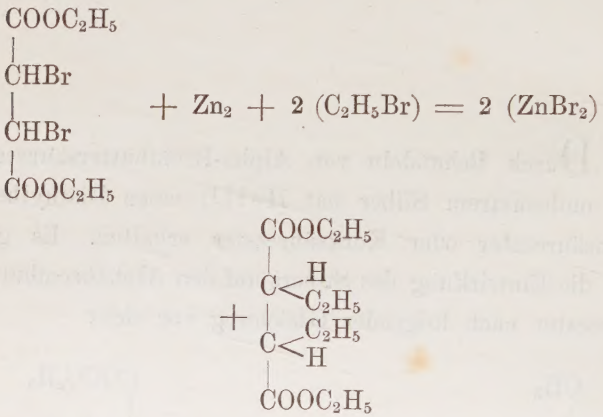
Durch Verseifen dieses so erhaltenen Esters erhielt Hell die freie Diäthylbernsteinsäure.

Es war nun interessant zu erfahren, ob nicht eine directe Einführung der beiden Aethylgruppen in die Bernsteinsäure möglich sei und da diese Verbindung bei der Behandlung des Bibrombernsteinsäureesters mit Zink und Bromäthyl zu erwarten war, so unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Claus die darauf be-

---

[1]) Berl. Ber. 6. 28.

züglichen Untersuchungen. Die theoretische Speculation über Einwirkung von Zink und Bromäthyl auf den Bibrombernsteinsäureester würde durch folgende Formel ausgedrückt werden:



Meine Versuche und deren Resultate erlaube ich mir in nachstehenden Blättern vorzulegen.

Bibrombernsteinsäure und deren Aethylester.

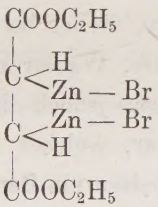
Die Bibrombernsteinsäure wurde nach den Angaben von Kekulé, Claus und Callies durch Erhitzen von Bernsteinsäure, Brom und Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 150—180° C. dargestellt. Die von mir angewandten Mengenverhältnisse waren pro Röhre 12 Gr. Bernsteinsäure, 11^{cc} Brom und 12^{cc} Wasser und erhitzte ich dieselben 3 Stunden lang auf 160—170° C. Bei sehr langen und starken Röhren habe ich mit Erfolg 15 Gr. Bernsteinsäure, 14^{cc} Brom und 13^{cc} Wasser angewandt. Der Inhalt der Röhren wurde in kaltem Wasser aufgenommen, auf dem Filter abgesaugt und die in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Bibrombernsteinsäure aus heissem Wasser umkrystallisirt. Zur Darstellung des Aethylesters wurde die Säure in ihrem 5—6fachen Gewichte absoluten Alcohol's gelöst, in diese Lösung bis zur Sättigung trockenes Salzsäuregas eingeleitet und der gebildete Ester mit Wasser ausgefällt. Es ist hierbei zu bemerken, dass die Lösung der Säure in Alcohol ziemlich verdünnt sein muss, um die Ausscheidung des von Wagner[1]) beschriebenen, zuerst sich bildenden sauren Esters zu vermeiden; die-

[1]) Inaug.-Dissert., Freiburg 1881, pag. 9.

sen sauren Ester erhält man durch Eindampfen der sauren Mutterlaugen des mit Wasser abgeschiedenen neutralen Esters, und vermindert dessen Bildung natürlich wesentlich die Ausbeute an neutralem Ester. Um daher möglichst viel der angewandten Bibrombernsteinsäure in den neutralen Ester überzuführen, liess ich die mit Salzsäure in der Kälte stark gesättigte, alkoholische Säurelösung in starken, wohlverkorkten Flaschen 14 Tage bis 3 Wochen bei mittlerer Temperatur stehen und goss dann, zur Abscheidung des neutralen Esters, den Inhalt unter lebhaftem Umrühren in möglichst viel Wasser. Es geht hierbei durch die längere Einwirkung der Salzsäure bei mittlerer Temperatur der zuerst gebildete saure Ester fast sämmtlich in den neutralen über. Auf diese Weise habe ich bei Anwendung von 200 Gr. Bibrombernsteinsäure, durch Abdampfen der Mutterlauge des neutralen Esters, nur Mengen von 0,5—2,0 Gr. des sauren Esters erhalten, während bei nur 12—24stündigem Stehen der mit Salzsäure gesättigten Säurelösung oft der 3. bis 4. Theil der angewandten Säure in der Mutterlauge als saurer Ester vorhanden war. Dieser so erhaltene neutrale Aethylester wurde durch Umkrystallisiren aus warmem Alcohol vollständig rein und übereinstimmend mit den Angaben von Claus und Callies mit dem Schmelzpunkte 59° C. (uncorr.) erhalten.

Einwirkung von Zink und Bromäthyl auf Bibrombernsteinsäureäthylester.

Wagner[1]) hat bei der Einwirkung von Zink und Bromäthyl auf diesen Ester einen zink- und bromhaltigen Syrup erhalten, für welchen er folgende Formel aufstellte:



Es wäre also hiernach die Einwirkung nicht so vorsich gegangen, dass sich glatt Bromzink und Diäthylbernsteinsäure gebildet hätte, sondern das Zink wäre zweimal zwischen Brom und Kohlenstoff in die Bibrombernsteinsäure eingetreten, während das Bromäthyl nur als Lösungsmittel gedient hätte. Um diesen Syrup zu erhalten und zu untersuchen, verfuhr ich folgendermassen:

50 Gr. Bibrombernsteinsäureester wurden in einer geräumigen Kochflasche in einer eben zur Lösung hin-

---

[1]) Inaug.-Dissert., Freiburg 1881, p. 24.

reichenden Menge Bromäthyl gelöst und geraspelte Zinkspähne zugegeben. Bei genügender Concentration der Lösung und frischgeraspelten Zinkspähnen tritt die Reaction meist schon in der Kälte unter starker Erhitzung ein, widrigenfalls man sie durch schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade und Zufügen kleiner Mengen Zinkstaubs einleitet; durch Erhitzen auf dem Wasserbade mit aufgesetztem Rückflusskühler wird die Reaction beendet.

Die Zinkspähne sehen stark angeätzt aus und an den Gefässwänden scheidet sich etwas Bromzink ab. Nach Abdestilliren des Bromäthyl's hinterbleibt ein mehr oder minder schwach gelblich gefärbter Syrup von penetrantem, zu Husten reizendem Geruch. Meine Analysen, sowie die Zersetzungsproducte, die ich beim Behandeln desselben mit Kalilauge, Salzsäure, Wasser und durch trockne Destillation erhielt, lassen jedoch darauf schliessen, dass nicht **ein reiner Körper,** welcher der oben angeführten Formel entspräche, sondern **ein Gemisch von mindestens zwei,** mehr oder weniger Zink und Brom enthaltenden Körper vorliegt.

Die quantitative Analyse ergab in den Producten verschiedener Darstellungen folgende Mengen von Zink und Brom:

a) Zink:

1. 0,705 Gr. Substanz gaben 0,1064 ZnO = 0,0853 Zn = 12,098% Zn.
2. 0,811 Gr. Substanz gaben 0,1412 ZnO = 0,1133 Zn = 13,97% Zn.
3. 0,502 Gr. Substanz gaben 0,1018 ZnO = 0,0817 Zn = 16,27% Zn.

b) Brom:

1. 0,603 Gr. Substanz gaben 0,47268 AgBr = 0,20117 Br = 33,36% Br.
2. 0,661 Gr. Substanz gaben 0,5432 AgBr = 0,2364 Br = 35,76% Br.
3. 0,725 Gr. Substanz gaben 0,289 AgBr = 0,1230 Br = 16,96% Br.

Obige Formel verlangt 28,2% Zn und 34,6% Br.

Angenommen, dass nur ein Zink in den Bibrombernsteinsäureester eingetreten wäre, so würden 16,27% Zn stimmen, da die Formel dann 16,3% Zn verlangte. Jedoch hat keine Analyse den darauf berechneten Bromgehalt von 40,302% Brom ergeben.

Umsetzungen des Zinkesters.

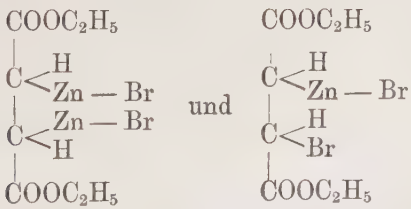
Um zu erfahren, welche Umsetzungen der Zinkester erleidet, wurden 5 Gr. desselben mit Kalilauge verseift. Es bildet sich hierbei Alcohol, der durch Destillation erhalten und durch die Jodoformreaction nachgewiesen wurde. Durch Versetzen des Destillationsrückstandes mit Salzsäure wurde Weinsäure und Fumarsäure erhalten und zwar erstere in sehr geringer Menge. Weinsäure wurde durch ihren Schmelzpunct 135° C. und als saures weinsaures Kali nachgewiesen; Fumarsäure, deren erhaltene Menge 1,5 Gr. betrug, durch ihre Nichtschmelzbarkeit und Addition von Brom zu Bibrombernsteinsäure. Bei einem anderen Versuch wurde der Zinkester mit Wasser destillirt: Es geht hierbei ein farbloses, angenehm riechendes Oel über, welches, über Chlorcalcium getrocknet, bei 220—225° C. siedet und von Wagner für Weinsäure-

äthylester gehalten wurde. Beim Verseifen desselben mit Kalilauge und nachherigem Versetzen der alkalischen Lösung mit Salzsäure erhielt ich jedoch Fumarsäure. Es ist also Fumarsäureester und es beweist diese Bildung des Esters, sowie die oben angeführte Bildung von Alcohol, dass die Aethylgruppen des Bibrombernsteinsäureesters völlig unangegriffen sind. In dem Destillationsrückstande konnte nur noch sehr wenig Fumarsäure und Weinsäure nachgewiesen werden. Das Zink war als Zinkbromid und Zinkhydroxyd vorhanden. Bei einem 3. Versuch wurden 5 Gr. des Zinkesters mit concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler so lange erhitzt, bis keine öligen Tropfen des Esters mehr sichtbar waren. Es scheidet sich hierbei direct Fumarsäure in quantitativer Menge aus, denn 5 Gr. des Zinkesters entsprechen 2,04 Gr. Fumarsäure und ich erhielt 2,0 Gr. Weinsäure konnte ich hierbei nicht nachweisen: Ueberhaupt war bei allen bisher angeführten Zersetzungen die Menge der gebildeten Weinsäure eine so geringe, dass sie nur sehr schwierig und bei manchen Versuchen gar nicht nachgewiesen werden konnte.

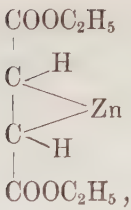
Wird der Zinkester für sich im Oelbade auf 150° C. erhitzt, so beginnt er sich zu zersetzen; es scheidet sich Bromzink ab, bei Steigerung der Temperatur destillirt Fumarsäureester über und später sublimirt unter theilweiser Zersetzung Fumarsäure: Der Rückstand besteht aus Kohle und Bromzink.

Um zu versuchen, das Brom vollständig durch Zink zu ersetzen, oder bei höherer Temperatur zu einer Diäthylbernsteinsäure zu gelangen, wurde der Zinkester

mit Bromäthyl, sowie der Bibrombernsteinsäureester selbst, mit Zink und Bromäthyl in zugeschmolzenen Röhren auf 100 bis 120° C. und 150° C. erhitzt. Es resultirte jedoch immer derselbe zink- und bromhaltige Syrup. Nur war bei höherer Temperatur die Masse immer dunkler gefärbt und die Ausscheidung von Bromzink und Bildung von Fumarsäure grösser. Ebenfalls wurde durch tagelanges Erhitzen von Bibrombernsteinsäureester mit Bromäthyl und überschüssigem Zink auf dem Wasserbade kein anderes Resultat erzielt. Es schieden sich zwar hierbei grössere Mengen von Bromzink ab und der resultirende Syrup war weniger bromhaltig, wie die oben angeführte Analyse von 16,96% Brom zeigt, doch ist es mir nie gelungen das Brom vollständig zu entfernen. Aus den Analysen, sowie der Bildung von Fumarsäure, lässt sich daher annehmen, dass das vorliegende Product keine Diäthylbernsteinsäure enthält und auch nicht ein reiner Zinkobibrombernsteinsäureester ist, sondern aus mindestens 2 Bestandtheilen von etwa folgender Zusammensetzung besteht:



Je nach der Dauer des Erhitzens mit Zink ist darin auch ein Körper, der, wie schon oben bemerkt, weniger Brom enthält, enthalten und der wahrscheinlich der Zinkobernsteinsäureester von folgender Formel ist:



oder es ist schon in Folge weiterer Zersetzung dieser Verbindungen Fumarsäureester gebildet worden, der einen Theil des gebildeten Bromzink's noch in Lösung hält.

Eine Trennung dieser verschiedenen Körper ist natürlich desshalb unmöglich, weil sich, wie schon oben angeführt, der Syrup nicht unzersetzt destilliren lässt und aus Lösungsmitteln, wie Aether, absolutem Alcohol und Chloroform, nach Verdunsten derselben, in unveränderter Weise zurückbleibt.

Einwirkung von Ammoniak auf Bibrombernsteinsäure und Bibrombernsteinsäureäthylester.

Da es mir auf dem vorherbeschriebenen Wege nicht gelungen ist, zu einer Diäthylbernsteinsäure zu gelangen, so liess ich die Versuche nach dieser Richtung hin fallen, und übernahm auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Claus die Untersuchung über die Einwirkung von Ammoniak auf Bibrombernsteinsäure und deren Aethylester.

Es war diese Reaction zwar schon von Helpenstein[1]) festgestellt worden, der durch Einleiten von Ammoniak in die alcoholische Lösung von Bibrombernsteinsäureester den Diamidobernsteinsäureester, und aus diesem die Diamidobernsteinsäure erhalten hatte.

In dem Heft No. 14 (1881) der Berliner Berichte erschien jedoch eine Arbeit von Lehrfeld[2]) aus Tübingen, mit Bezugnahme auf eine Arbeit von Lindner, über dasselbe Thema, worin die beiden genannten Chemiker zu ganz anderen Resultaten als Helpenstein gelangt sein wollten. Es war demnach Folgendes von mir zu constatiren: Zuerst, nach der Bereitungsweise Helpen-

---

[1]) Inaug.-Dissert., Freiburg 1881.

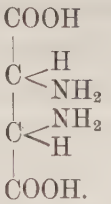
[2]) Inaug.-Dissert., Tübingen 1881.

stein's, übereinstimmende Resultate mit demselben zu erhalten, dann, nach der Bereitungsweise Lehrfeld's und Lindner's, entweder die von jenen angegebenen Verbindungen zu erhalten, ihre Uebereinstimmung oder Abweichung von den Helpenstein'schen aufzuklären, oder ihre Nichtexistenz nachzuweisen.

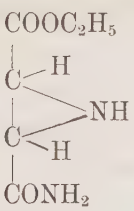
Um den Diamidobernsteinsäureester Helpenstein's zu erhalten, verfuhr ich nach dessen Angaben folgendermassen: In die Lösung von 50 Gr. Bibrombernsteinsäureester in 600 Gr. absolutem Alcohol wurde trockenes Ammoniakgas bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet und die dunkelroth gefärbte Flüssigkeit einige Tage lang in gut verkorkten Flaschen stehen gelassen. Die Lösung wurde sodann in flachen Schalen bei mittlerer Temperatur bis zur Abscheidung von Bromammonium verdunstet und der Rest, bei einer 40° C. nicht überschreitenden Temperatur, auf dem Wasserbade vorsichtig eingedampft. Die rückständige braune Krystallmasse, ein Gemisch von Bromammoniumkrystallen mit langen Nadeln, wurde zur Entfernung des Bromammoniums auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen und die rückständigen, in Wasser unlöslichen Krystalle aus warmem Alcohol umkrystallisirt. Ich erhielt so rein weisse, schön ausgebildete, lange Nadeln mit dem Schmelzpunct 122° C. (uncorr.), die also ganz genau mit dem Diamidobernsteinsäurester Helpenstein's übereinstimmen.

Aus diesem Ester stellte ich durch Verseifen mit berechneten Mengen Kali das Kaliumsalz dar und aus diesem, mittelst verdünnter Salzsäure und Ausschütteln mit Aether, die Diamidobernsteinsäure Helpenstein's

mit dem Schmelzpunkt 151—152° C. (uncorr.) und folgender Molecularformel:



Lehrfeld verfuhr wesentlich in derselben Weise nur mit der Abänderung, dass er die gesättigte Lösung des Bibrombernsteinsäureesters mit Ammoniak sogleich auf die Siedetemperatur des Alcohol's erhitzte, um nach seiner Ansicht die Einwirkung des Ammoniak's zu unterstützen. Er erhielt hierbei nur geringe Ausbeute an Krystallen mit dem Schmelzpunct 118° C., die er als Imidobernsteinsäureamidester von folgender Formel beschreibt:



Um womöglich diesen Körper zu erhalten, verfuhr ich auf folgende Weise:

Ich erhitzte die in der Kälte mit Ammoniak gesättigte Lösung des Bibrombernsteinsäureesters 2 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade bis zum Sieden des Alcohol's. Hierauf verdampfte ich die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne und behandelte den Rückstand auf dem Filter mit Wasser. Es hinter-

blieb eine schmierige, braune, Krystalle einschliessende Masse, die ich in Alcohol löste. Nach Verdunsten des Alcohol's erhielt ich theils rothgefärbte Säulen des rhombischen Systems mit dem Schmelzpunct 121° C. (uncorr.), theils ein dunkles Oel, das jetzt nach längerer Zeit krystallinisch geworden ist und dieselben Krystalle zeigt. Es ist dies also unverkennbar der Diamidobernsteinsäureester Helpenstein's, der durch Erhitzen zum Theil ölförmig geworden und in die andere Krystallform übergegangen ist, in welcher er auch, wie schon Helpenstein[1]) nachgewiesen hat, aus concentrirter alcoholischer Lösung aus dem prismatischen Ester erhalten werden kann. Die darauf bezüglichen krystallographischen Untersuchungen sind bei Herrn Professor Groth eingeleitet. Auch lassen die Elementaranalysen, die Helpenstein von diesen beiden Krystallformen des Esters ausgeführt hat, keinen Zweifel darüber, dass hier der Diamidobernsteinsäureester vorliegt.

Die Diamidobernsteinsäure, die Lehrfeld nach den Angaben von Lindner erhalten haben will, stellte derselbe nicht durch Einwirkung von Ammoniak auf den Bibrombernsteinsäureester, sondern auf die Säure selbst dar. Lindner erhitzte nämlich Bibrombernsteinsäure mit Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade auf 100° C., dampfte dann den Röhreninhalt auf dem Wasserbade zur Trockne und kochte den in Wasser löslichen Rückstand so lange damit, bis alles überschüssige Ammoniak verjagt war.

---

[1]) Inaug.-Dissert., Freiburg 1880, pag. 23.

Er erhielt hierbei eine äusserst geringe Menge eines krystallinischen Niederschlag's, den er zur Reinigung in Ammoniak löste und durch Kochen wieder abschied.

Diesen Niederschlag beschreibt nun Lindner und Lehrfeld als Diamidobernsteinsäure ohne Angabe eines Schmelzpunctes und als in Wasser, Alcohol und Aether unlöslich (!).

Es steht also dieser Körper in directem Widerspruch mit der von Helpenstein und mir, durch Einwirkung von Ammoniak auf den Bibrombernsteinsäureester erhaltenen Diamidobernsteinsäure, die, wie schon oben erwähnt, den Schmelzpunct 151—152° C. hat und in Wasser, Alcohol und Aether löslich ist. Um jedoch womöglich zu der unlöslichen Säure zu gelangen, die Lindner, wie Lehrfeld schreibt, durch Einwirkung von Ammoniak auf die freie Bibrombernsteinsäure erhalten haben will, so verfuhr ich genau nach deren Angaben, da vielleicht in dieser, von der unsrigen abweichenden, Bereitungsweise der Diamidobernsteinsäure der Grund der Differenz zu suchen war, wie folgt:

Je 5 Gr. Bibrombernsteinsäure wurden theils mit 20, theils mit 25^{cc} (= 6 und 8 Molecülen) Ammoniak einer 9%igen alcoholischen Ammoniaklösung in zugeschmolzenen Röhren 12—24 Stunden lang im Wasserbade auf 100° C. erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren zeigten die mit 8 Molecülen sowohl, wie die mit 6 Molecülen Ammoniak beschickten Röhren einen starken Ammoniakgeruch, es war also nicht sämmtliches Ammoniak zur Reaction gekommen. Der Röhreninhalt, der eine gelbe bis hellbraune Masse von sternförmigen Krystallen mit Bromammonium-

krystallen vermischt darstellt, wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der in Wasser vollständig lösliche Rückstand, zur Entfernung des überschüssigen Ammoniak's, verschiedene Male wieder aufgelöst und eingedampft. Es ist mir jedoch auf diese Weise **nie** gelungen, obwohl ich bei diesen Versuchen mit Mengen von circa 500 Gr. Bibrombernsteinsäure arbeitete, auch nur eine Spur der angeblichen Diamidobernsteinsäure Lindner's und Lehrfeld's zu erhalten, da trotz häufig wiederholtem Auflösen und Eindampfen stets die **ganze Krystallmasse in wenig Wasser**, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, löslich war.

Lindner und Lehrfeld haben nun die Mutterlaugen ihrer unlöslichen Diamidobernsteinsäure einer weiteren Untersuchung nicht mehr gewürdigt, obgleich die massenhafte Bildung von Bromammonium, welche sie angeben und die ich auch erhalten habe, sie darauf hinweisen musste, dass die Einwirkung von Ammoniak in viel grösserem Umfange vor sich gegangen war, als die angegebene Ausbeute von 4 Gr. ihrer unlöslichen Diamidobernsteinsäure aus 200 Gr. Bibrombernsteinsäure annehmen lässt.

Es ist aus der Bildung von Bromammonium ersichtlich, dass die Einwirkung von Ammoniak sich auf die Bromatome der Bibrombernsteinsäure erstreckt hat und zwar jedenfalls unter Bildung eines Ammonsalzes einer Amidosäure, da nach Verjagen des Ammoniak's die Flüssigkeit neutral und nicht sauer reagirt und auch beim Schütteln des eingedampften Röhreninhalts mit Aether Nichts darin gelöst wird. Um nun aus dem Ammonium-

salz die etwa gebildete Amidosäure in freiem Zustand zu erhalten, übergoss ich den, auf obige Weise dargestellten und behandelten, eingedampften Röhreninhalt mit Aether und setzte verdünnte Salzsäure zu. Nachdem ich wiederholt mit Aether ausgeschüttelt hatte, resultirte nach Verdunsten desselben ein gelbes, dickes Oel, das bald unter dem Exsiccator zu einer schmierigen, gelben Krystallmasse erstarrte. Durch Pressen zwischen Fliesspapier und wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether erhielt ich die Krystalle als hellgelbe, zu Sternen vereinigte, verzweigte Nadeln. Der Schmelzpunct der aus verschiedenen Darstellungen erhaltenen Krystalle, schwankte zwischen 130—140° C., die qualitative Analyse ergab dieselben als stickstoff- und bromhaltig.

Da durch Umkrystallisiren aus Aether die Krystalle nicht mit constantem Schmelzpunct zu erhalten waren, so lag die Vermuthung, dass man es mit einem Gemisch einer noch bromhaltigen, mehr oder minder amidirten Säure mit unangegriffener Bibrombernsteinsäure zu thun hätte, vor.

Um diese letztere, soweit sie noch vorhanden, zum grössten Theil zu entfernen, löste ich, da die Bibrombernsteinsäure in kaltem Wasser schwer löslich ist, das Säuregemisch in sehr wenig Wasser: Hierbei hinterblieb jedoch nur eine äusserst geringe Menge eines krystallinischen Pulvers, das bromhaltig war und unter dem Mikroskop die characteristischen, schleifenförmig aggregirten Krystalle der Bibrombernsteinsäure zeigte.

Es waren also noch geringe Mengen Bibrombernsteinsäure von Ammoniak unangegriffen; die aus dem

Filtrat gewonnenen Krystalle schwankten jedoch, bei verschiedenen Darstellungen in dem Schmelzpuncte zwischen 135 und 140° C. Durch Neutralisiren mit kohlensaurem Kali stellte ich daraus das Kalisalz dar und bei der Analyse ergaben 0,370 Gr. des bei 100° C. getrockneten Salzes, nach dem Glühen mit Schwefelsäure: 0,237 Gr. K_2SO_4, entsprechend 0,106 Ka = 28,6% Ka.

Die mit der freien Säure nach der Carius'schen Methode ausgeführten Brombestimmungen ergaben folgende Daten:

0,353 Gr. Säure gaben 0,325 AgBr = 0,138 Br = 39,09% Br.

0,302 Gr. Säure gaben 0,289 AgBr = 0,122 Br = 40,2% Br.

Für das bromamidobernsteinsaure Kalium berechnen sich 27% Kalium und für die Bromamidobernsteinsäure 37,7% Brom. Es lassen also diese Analysen auf eine unreine Bromamidobernsteinsäure schliessen.

Bromamidobernsteinsaures Silber.

Da es mir jedoch, wie schon oben angeführt, nicht gelungen ist, die Bromamidobernsteinsäure durch Umkrystallisiren aus Aether und Wasser vollkommen rein zu erhalten, so löste ich sämmtliche rohe Säure, die ich von den verschiedenen Darstellungen hatte, in Wasser auf, neutralisirte mit Natron und fällte die filtrirte Lösung derselben fractionsweise mit salpetersaurem Silber. Die erste Fraction fiel sofort dunkel gefärbt aus und wurde beim Trocknen vollständig schwarz, die 2. und die 3. Fraction wurden ebenfalls beim Trocknen unter

Lichtabschluss schwarz, so dass sie zur Analyse nicht verwendet werden konnten. Die 4. Fraction fiel dagegen vollständig weiss aus und blieb auch unter dem Einflusse des Lichts vollständig weiss. Das bromamidobernsteinsaure Silber ist ein schneeweisses, krystallinisches Pulver, welches beim Erhitzen für sich heftig explodirt, wesshalb es zur Analyse mit Seesand oder Asbest vermischt werden muss.

Die Silberbestimmung des Salzes habe ich auf folgende Weise ausgeführt:

Eine abgewogene Menge des bei 100° C. vorsichtig getrockneten Silbersalzes wurde mit rauchender Salpetersäure in einem Becherglase erwärmt; hierbei fällt schon ein Theil des Silbers mit dem in der Säure enthaltenen Brom als Bromsilber aus, der Rest wurde mit reiner Bromwasserstoffsäure gefällt und als Bromsilber gewogen.

Ich erhielt folgende Resultate:

1) 0,294 Gr. Salz gaben 0,263 Gr. AgBr = 0,151 Gr. Ag = 51,3% Ag.
2) 0,244 Gr. Salz gaben 0,214 Gr. AgBr = 0,123 Gr. Ag = 50,4% Ag.

Berechnet für $C_4H_2O_4NH_2BrAg_2$:	Gefunden:
50,7% Ag	1) 51,3%
	2) 50,4 „ Ag.

Eine Brombestimmung führte ich auf folgende Weise aus:

0,190 Gr. Silbersalz wurde mit frisch ausgeglühtem Seesand vorsichtig gemischt und geglüht; es ergab sich

dabei AgBr + Ag = 0,131 Gr.; davon ist abzuziehen als der berechnete Silbergehalt von 0,190 Gr. Silbersalz 0,096 Gr., so bleibt 0,035 Gr. Br = 18,4% Br.

Eine nach der Carius'schen Methode ausgeführte Brombestimmung ergab aus:

0,218 Gr. Silbersalz 0,094 Gr. AgBr = 0,040 Gr. Br = 18,35% Br.

Berechnet für $C_4H_2O_4NH_2BrAg_2$:	Gefunden:
18,7% Br	1) 18,4 %
	2) 18,35 „ Br.

Es unterliegt also keinem Zweifel, dass hier das Silbersalz der Bromamidobernsteinsäure vorliegt.

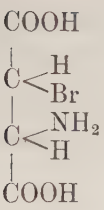
Bromamidobernsteinsäure.

Die bis jetzt einzige Methode, diese Säure rein zu erhalten, ist die durch Zersetzung ihres Silbersalzes.

Ich übergoss daher das Silbersalz mit Aether, setzte vorsichtig verdünnte Salzsäure zu und schüttelte so lange mit Aether aus, bis nichts mehr in denselben in Lösung ging; nach Verdampfen des Aethers bleibt die Säure vollständig weiss in wohlausgebildeten Krystallen zurück.

Die Bromamidobernsteinsäure bildet harte, weisse, sternförmig aggregirte Nadeln, die sich in Wasser, Alcohol und Aether leicht lösen. Die Lösung reagirt stark sauer und treibt Kohlensäure aus ihren Salzen aus. Der Schmelzpunct liegt bei 145° C. (uncorr.).

Ihre Zusammensetzung wird durch folgende Formel veranschaulicht:



Es ergibt sich aus der Bildung der Bromamidobernsteinsäure die interessante Thatsache, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf die freie Bibrombernsteinsäure bei 100° C. **nur ein** Bromatom durch Amid ersetzt wird, während bei Einwirkung von Ammoniak auf die alcoholische Lösung des Bibrombernsteinsäureesters schon in der Kälte die **beiden** Bromatome durch Amid ersetzt werden.

Es ist der Grund dieser verschiedenen Reaction jedenfalls in der bei der ersteren Reaction zuerst erfolgten Bildung von bibrombernsteinsaurem Ammoniak zu suchen, indem die basische Ammoniumgruppe ihren bindenden Einfluss auch auf eines der beiden Bromatome erstreckt und nur noch eins derselben durch Amid ersetzen lässt, während die schwachen Oxäthylgruppen des Esters diesen bindenden Einfluss auf die Bromatome nicht äussern.

Eine Bildung von Diamidobernsteinsäure bei Einwirkung von Ammoniak auf die freie Bibrombernsteinsäure bei 100° C. konnte ich nicht nachweisen, obgleich in den Röhren 2 Moleküle Ammoniak mehr enthalten waren, als zur Bildung von diamidobernsteinsaurem Ammoniak nöthig sind.

Es wäre nur noch die Frage, ob vielleicht durch Anwendung höherer Temperatur die Einwirkung von Ammo-

niak auf die freie Säure bis zur Bildung von Diamidobernsteinsäure gesteigert werden kann, und wird Herr Professor Claus hierüber, sowie über die Bromamidobernsteinsäure überhaupt weiter arbeiten lassen.

Um noch einmal kurz die Resultate Helpenstein's und die meinigen den Angaben Lindner's und Lehrfeld's gegenüber zu stellen, wiederhole ich hier Folgendes:

Helpenstein und ich erhielten durch Einleiten von Ammoniak in die alcoholische Lösung des Bibrombernsteinsäureesters, ohne nachher zu erwärmen, den Diamidobernsteinsäureester vom Schmelzpunct 122° C., Lehrfeld, unter Erwärmen der mit Ammoniak gesättigten Lösung, seinen angeblichen Imidobernsteinsäureamidester mit dem Schmelzpunct 118° C. Bei demselben Verfahren habe ich den durch Erhitzen ölförmig gewordenen und in die andere Krystallform übergegangenen Diamidobernsteinsäureester Helpenstein's erhalten, den derselbe auch in dieser Krystallform aus concentrirten alcoholischen Lösungen erhielt.

Weiter will Lindner und Lehrfeld durch Einwirkung von Ammoniak auf die freie Bibrombernsteinsäure bei 100° C. eine äusserst geringe Menge einer, in Wasser, Alcohol und Aether unlöslichen Diamidobernsteinsäure, deren etwaigen Schmelzpunct sie nicht angeben, erhalten haben, während Helpenstein und ich durch Verseifen unseres Diamidobernsteinsäureesters die Diamidobernsteinsäure mit Schmelzpunct 151° C. in Wasser, Alcohol und Aether löslich erhielten.

Bei demselben Verfahren, das Lindner und Lehrfeld anwandten, erhielt ich ihre **unlösliche** Säure **nicht,** sondern durch Behandeln des Reactionsgemisches mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether die Bromamidobernsteinsäure mit Schmelzpunct 145° C. (uncorr.).

Lindner und Lehrfeld liessen die Mutterlaugen ihrer angeblichen Diamidobernsteinsäure, wie sie selbst angeben[1]), vollständig ausser Acht; wenn sie dieselben untersucht hätten, so würden sie zu denselben Resultaten wie ich gelangt sein.

Es ist aus diesen Gegenüberstellungen ersichtlich, dass die Angaben der beiden Chemiker vollständig unrichtig sind, und es mag wohl der Grund davon mit in der Verwendung von unreinem Ausgangsmaterial liegen, denn nach der Art ihrer Arbeit und aus den Angaben, welche sie über die Darstellung ihres Ausgangsmaterials gemacht haben, kann man nur schliessen, dass sie mit unreiner Bibrombernsteinsäure gearbeitet haben.

Beide nahmen nämlich zur Darstellung ihrer Bibrombernsteinsäure: 15 Gr. Bernsteinsäure, 15 Gr. Brom und 45 Gr. Wasser, also die Hälfte Brom weniger, als Kekulé in seiner Vorschrift angibt, als zur Bildung von Bibrombernsteinsäure nöthig ist und als von Helpenstein und mir angewandt wurde.

In den Mengenverhältnissen, die Lindner und Lehrfeld anwandten, liegen alle Bedingungen zur hauptsächlichsten Bildung von Monobrombernsteinsäure, da, wie

[1]) Berl. Ber. 1881. pag. 1820.

schon Callies[1]) nachwies, bei Gegenwart von **viel** Wasser und **weniger** Brom sich in grossen Mengen Monobrombernsteinsäure bildet. Carius[2]) gibt für die Darstellung der Monobrombernsteinsäure etwa dieselben Mengenverhältnisse für Brom und Bernsteinsäure an, nämlich 5 Gr. Säure, 2,5cc Brom und 40 Gr. Wasser, die Lindner und Lehrfeld zur Darstellung ihrer Bibrombernsteinsäure nahmen.

Dass Lehrfeld die glatten Ergebnisse von Claus und Helpenstein bei Einwirkung von Ammoniak auf den Bibrombernsteinsäureäthylester nicht bekommen hat, liegt jedenfalls auch wieder darin, dass derselbe mit unreinem Aethylester arbeitete.

Der Aethylester, den Kekulé, Claus und Helpenstein und ich erhielten, hatte den Schmelzpunct 59° C., während Lehrfeld denselben zu 68° C. angibt.

Was die Bildung eines Aminsäureesters betrifft, so ist dieselbe stark anzuzweifeln, da sich (wie zahlreiche Analogien, z. B. die Bildung von Oxamid und Succinamid, zeigen), die Einwirkung von Ammoniak bei den zweibasischen Säureestern in der Regel auf **beide** Oxäthylgruppen zugleich erstreckt unter Bildung von Säureamiden. Wenn nun in eine solche zweibasische Säure negative Elemente eingetreten sind, wie Brom in die Bernsteinsäure, so wird natürlich das Ammoniak seiner grösseren Anziehung zu dem Brom folgend, zuerst auf **dieses** einwirken und unter Abscheidung von Bromammonium die

---

[1]) Inaug.-Dissert., Freiburg 1878.

[2]) Annal. 129, pag. 7.

Amidogruppe dafür einführen; dass sodann die weitere Einwirkung des Ammoniak's in der Kälte nicht auch zugleich die beiden Oxäthylgruppen durch Amid ersetzt, wird darin seine Erklärung finden, dass durch den Eintritt der beiden Amidogruppen für Brom, der Character der Verbindung für die weitere Aufnahme von Amidogruppen abgeschwächt ist.

Erst bei höherer Temperatur wird wieder die beiderseitige Reactionsfähigkeit erhöht, und nun vermag das Ammoniak auch die Oxäthylgruppen durch Amidgruppen zu ersetzen, wobei sich aber die Einwirkung auf **beide** Oxäthylgruppen zugleich erstreckt, wie dies auch Helpenstein[1]) durch die Darstellung des Diamidobernsteinsäurediamid's gezeigt hat.

Nachträglich möchte ich noch kurz eines Körpers erwähnen, den ich bei der Darstellung der Diamidobernsteinsäure nach Helpenstein unter Umständen als Nebenproduct erhielt.

Wenn man nämlich den Diamidobernsteinsäureester mit Kali verseift, das Kalisalz mit Salzsäure behandelt und dann mit Aether ausschüttelt, so bekommt man meist nur einen kleinen Theil der freigewordenen Diamidobernsteinsäure in die ätherische Lösung.

Je mehr Salzsäure, oder **je concentrirter** man dieselbe

---

[1]) Inaug.-Dissert., Freiburg 1880, pag. 28.

anwendet, desto **kleiner** ist die Ausbeute an dieser Säure. Der grösste Theil derselben geht dann in einen in Salzsäure, Aether und kaltem Wasser schwerlöslichen, gelben, voluminösen Körper über, der stickstoffhaltig und chlorfrei ist, sich in heissem Alcohol löst und beim Erkalten in gelben Flocken wieder ausfällt.

Um nun direct die Einwirkung von Salzsäure auf die Diamidobernsteinsäure zu untersuchen, erhitzte ich diamidobernsteinsaures Kali mit concentrirter Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 100° C. Der Röhreninhalt war danach dunkelbraun gefärbt und es hatte sich Chlorkalium abgeschieden: Beim Oeffnen der Röhren war Druck bemerkbar. Um die Natur des gebildeten Gases festzustellen, leitete ich es in Barytwasser, woselbst es eine starke Fällung von kohlensaurem Baryt hervorrief. Es hatte sich also unter weitergehender Zersetzung Kohlensäure gebildet, die auch schon in der Kälte beim Aufgiessen der concentrirten Salzsäure auf das diamidobernsteinsaure Kalium in geringer Menge unter Aufschäumen entsteht und nachgewiesen wurde. Die Flüssigkeit des Röhreninhalts wurde sodann von dem abgeschiedenen Chlorkalium abfiltrirt und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft.

Wenn jetzt noch unzersetzte Diamidobernsteinsäure in dem Rückstande vorhanden war, so musste sich dieselbe mittelst Alcohol oder Aether von dem noch gleichzeitig vorhandenen Chlorkalium trennen lassen. Bei wiederholtem Ausziehen mit Alcohol und Aether ging jedoch Nichts in Lösung, so dass demnach durch die Salzsäure die Diamidobernsteinsäure eine vollständige Umwandlung in

einen, in Alcohol und Aether unlöslichen Körper erfahren hat.

Den Rückstand löste ich dann in kaltem Wasser, wobei eine geringe Menge eines dunkelbraunen, in Wasser sehr schwer löslichen Pulvers zurückblieb, das sich in heissem Alcohol aber beinahe völlig löst und nach dem Verdampfen des Alcohol's sich wieder dunkelbraun und amorph abscheidet; in concentrirter Salzsäure und starkem wässrigem Ammoniak ist es ebenfalls löslich.

Es scheint die Bildung dieses braunen, unlöslichen Körpers aus Diamidobernsteinsäure eine Analogie in dem Verhalten des Asparagins zu concentrirter Salzsäure zu finden, welches von Schaal[1]) näher untersucht worden ist: Und bei der nahen Beziehung, in welcher die Diamidobernsteinsäure zu dem Asparagin als der Monoamidosuccinaminsäure steht, ist das leicht verständlich: Schaal kochte nämlich Asparagin mit concentrirter Salzsäure, erhitzte hierauf die eingedampfte trockene Masse in einem Kohlensäurestrom auf 200° C., oder leitete direct über auf 180—200° C. erhitztes Asparagin trockenes Chlorgas; er erhielt nach Auskochen mit Wasser ein Gemisch zweier brauner Pulver, das eine in Wasser schwerlöslich, das andere in Wasser unlöslich, welche er als aus 8 Molekülen Asparagin unter Austritt von Wasser gebildete Condensationsproducte definirt hat.

Es liegt daher die Wahrscheinlichkeit vor, dass das von mir durch Erhitzen von diamidobernsteinsaurem Kali

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 157. p. 24.

mit concentrirter Salzsäure erhaltene braune Pulver ein ähnliches Condensationsproduct repräsentirt, und wird Herr Professor Claus, da ich die Untersuchungen nicht weiter fortführen konnte, über diesen Gegenstand die Arbeit fortsetzen lassen.

Vorliegende Arbeit habe ich auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Ad. Claus im hiesigen Universitäts-Laboratorium ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Professor Dr. C. Willgerodt für die mir während meiner hiesigen Studien in so liebenswürdiger Weise gewährte Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im August 1882.

Der Verfasser.